

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008211807

WPI Acc No: 1990-098808/199013

Related WPI Acc No: 1990-360926

XRAM Acc No: C90-043402

Producing isotropically reinforced net-shaped micro-composite - by
contacting ethylene with heated nickel-copper catalyst in mould and
introducing resin

Patent Assignee: EXXON RES & ENG CO (ESSO)

Inventor: KEAR B H; WITZKE H

Number of Countries: 011 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

cor US 4900483 A 19900213 US 87113986 A 19871029 199013 B

EP 433507 A 19910626 EP 89313564 A 19891222 199126 N

NO 8904695 A 19910527 199130 N

CA 2004425 A 19910601 199132 N

NO 8904889 A 19910607 199132 N

JP 3260119 A 19911120 JP 89323648 A 19891213 199202 N

NO 174010 B 19931122 NO 894889 A 19891206 199401 N

EP 433507 B1 19950913 EP 89313564 A 19891222 199541 N

DE 68924268 E 19951019 DE 624268 A 19891222 199547 N

EP 89313564 A 19891222

Priority Applications (No Type Date): US 87113986 A 19871029; EP 89313564 A
19891222; JP 89323648 A 19891213; DE 624268 A 19891222

Cited Patents: 1.Intl.Ref; EP 198558; EP 325236

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

US 4900483 A 13

EP 433507 A

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

NO 174010 B D01F-009/127 Previous Publ. patent NO 8904889

EP 433507 B1 E 17 D01F-009/127

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL SE

DE 68924268 E D01F-009/127 Based on patent EP 433507

Abstract (Basic): US 4900483 A

Isotropically reinforced, net-shaped microcomposite structure is
produced by contacting one or more suitable hydrocarbons with a
metallic catalyst consisting of solid solution of Ni and Cu in a mould
at a temp. sufficient to form multidirectional carbon fibres but
insufficient to cause pyrolytic deposition of carbon. Matrix material
is subsequently introduced to fill the mould and solidified.

USE/ADVANTAGE - Method, which is entirely fluid-phase, enables a
random, three-dimensional weave of carbon filaments to be generated in
a mould by catalytic decomposition of a hydrocarbon feed. Almost any
desired filamentary structure can be produced by utilising chemical
vapour deposition to modify the surfaces of the filaments and
infiltration of filler matrix materials can be achieved by adapting
existing technologies.

Dwg.0/7

Abstract (Equivalent): EP 433507 B

JP-03260119

A method for producing an isotropically reinforced net-shape microcomposite structure by contacting a gas, which comprises one or more hydrocarbons and which will catalytically decompose to form a filamentary carbon, with a metallic catalyst for growing multi-directional carbon fibers which is a Group VIII metal in solution with a Group VIII or Group I(B) metal; the contacting being conducted in a mould at a temperature sufficient to form filamentary carbon and insufficient to cause the pyrolytic deposition of carbon, introducing a matrix material to fill the mould, converting the matrix material to a solid and releasing the structure from the mould.

Dwg.0/7

Title Terms: PRODUCE; ISOTROPIC; REINFORCED; NET; SHAPE; MICRO; COMPOSITE; CONTACT; ETHYLENE; HEAT; NICKEL; COPPER; CATALYST; MOULD; INTRODUCING; RESIN

Derwent Class: A32; E36; L02; M22

International Patent Class (Main): D01F-009/127

International Patent Class (Additional): B01J-023/52; B29C-045/14; B29C-067/14; B29C-070/24; C01B-031/02; C04B-035/00; C04B-041/45; D01D-005/00; D01F-009/12; D01F-011/14

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A08-R03A; A11-B09C; A12-S08C; E31-N01; L02-H04A; M22-G03K; N02-C01; N02-D01

Plasdoc Codes (KS): 0009 0011 0224 0124 0133 0229 1282 2020 2051 2065 2199 2200 2213 2491 2493 2534

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03- 032 07- 15& 18& 19- 226 23& 231 236 263 278 308 309 360 44& 46& 473 489 674 689 693 723

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C106 C810 M411 M720 M903 M904 M910 N441 N551 Q453 R01669-P

02 A428 A429 C810 M411 M730 M903 Q421

Derwent Registry Numbers: 1669-P; 5086-P; 5086-U; 5099-U

Specific Compound Numbers: R01669-P

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-260119

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月20日

D 01 F 9/127

B 01 J 23/52

23/74

23/89

C 01 B 31/02

3 2 1

1 0 1

M

M

M

Z

9047-3B

8017-4G

8017-4G

8017-4G

6345-4G

審査請求 未請求 請求項の数 18 (全14頁)

⑮ 発明の名称 等方強化網状微小複合体

⑯ 特 願 平1-323648

⑰ 出 願 平1(1989)12月13日

⑱ 発 明 者 ホースト ウィツク アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08822 フレミン
トン フォーン ドライヴ 8

⑲ 発 明 者 バーナード ヘンリー アメリカ合衆国 ニュージャージー州 08854 ホワイト
ケアー ハウス ステーション キャンベルズ ブルック ロード
アールデー 10

⑳ 出 願 人 エクソン リサーチ アメリカ合衆国 ニュージャージー州 07932 フローラ
アンド エンヂニアリ
ング コムパニー ム パーク パーク アベニュー 180番

㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外 8 名

明細書の浄書(内容に変更なし)

明 細 書

1. 発明の名称 等方強化網状微小複合体

2. 特許請求の範囲

1. 繊維質炭素を形成すべく接触分解する1種又はそれ以上の炭化水素を、型内で多方向性炭素繊維を生長させるための金属触媒と、繊維質炭素を形成するのに十分であるが、熱分解炭素付着物を生じるには不十分な温度で接触させ、マトリックス材料を導入して型を満たし、マトリックス材料を固体に転化し、構造体を型から取り出すことを特徴とする等方強化網状微小複合構造体を製造する方法。

2. 触媒が2種の金属の固溶体である請求項1記載の方法。

3. 触媒が第Ⅷ族金属と第Ⅷ族または第Ⅰ(B)族金属との固溶体である請求項2記載の方法。

4. 触媒が銅、金、銀およびパラジウムから選択された金属とニッケルとの固溶体である請求項3記載の方法。

5. 触媒がニッケル-銅、ニッケル-パラジウム、

ニッケル-金、パラジウム-金、コバルト-金およびコバルト-パラジウムよりなる群から選択したものである請求項1記載の方法。

6. 触媒がニッケルと銅との固溶体である請求項1記載の方法。

7. 触媒がニッケルとパラジウムとの固溶体である請求項1記載の方法。

8. マトリックス材料を型に導入する前に、繊維質炭素に1つまたはそれ以上の相似被膜を付着させる請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の方法。

9. 相似被膜が炭素、金属、セラミック化合物又はそれらの混合物である請求項8記載の方法。

10. 化学蒸着、電気メッキ又は無電解メッキによって相似被膜を付着させる請求項8又は9記載の方法。

11. マトリックス材料が、ポリマー、エラストマー、エポキシ樹脂、金属、合金又はセラミックである請求項1記載の方法。

12. 網状微小複合構造体が厚さ1mm未満の少なく

とも一部分を有している請求項1記載の方法。

13. 炭化水素が、エタン、エチレン又はそれらの混合物である請求項1記載の方法。

14. 網状微小複合構造体強化部が炭素繊維の3次元無秩序組織である請求項1記載の方法。

15. 金属触媒が微細である請求項1記載の方法。

16. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14または15のうちのいずれかに記載の方法によって製造された等方強化網状微小複合体。

17. 細い炭素繊維の3次元無秩序組織で等方強化された網状微小複合構造体を製造する方法において、型内でニッケル-銅固溶体触媒とエチレンとを約450℃〜約750℃の温度で接触させて細い炭素繊維の無秩序組織を形成し、マトリックス材料を型に導入し、マトリックスを固体に転化し、構造体を型から取り出すことを特徴とする方法。

18. 請求項17記載の方法により製造された微小複合構造体。

試験条件から、繊維質炭素が形成されたことは明らかである。触媒としては、鉄、コバルトおよびニッケルまたはそれらの酸化物が好ましい。

より最近、世界中の学術/産業協会によって繊維質炭素の合成についての研究が報告された。ベーカーおよびハリスはこの分野の広い検討を1978年発表した(「チミ・アンド・フィジ・オブ・カーボン」、14巻、83〜165頁、(1978年))。この研究のほとんどはFeを炭化水素分解触媒として使用することに集中しているが、特許の多くは一般に第VIII族金属を請求している。好ましいガスは、CO、C₁〜C₃、アルカンおよびベッセンであるが、もっと広い種類の炭化水素がしばしば請求されている。

ベーカーおよび共同研究者はグラファイトおよびシリコンの単独触媒に支持されたFe、CoおよびCr触媒の存在下(「J. Catal.」、30(II)巻、86〜95頁、(1973年)、またはニッケル酸上で(「J. Catal.」、26(II)巻、51〜62頁(1972))、ほぼ500℃〜900℃

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は等方強化微小複合体に関する。網状の繊維質(filamentary)強化構造体を製造するための完全流体相(fluid-phase)方法を創案した。この方法はその達成については、炭化水素原料の接触分解によって炭素繊維(フィラメント)の3次元無秩序組織を造形型内にその場で形成することができることに基づいている。フィラメントの表面を変性するために化学蒸着法を利用することによってほとんどの任意の所望の繊維質構造体を製造することができる。既存の材料技術の適応によって充填材マトリックス材料の浸透を達成することができる。

(従来技術および発明が解決しようとする課題)

炭化水素ガスおよびCOから炭素を接触製造する方法が提案され、1920年という早い時期に特許になった(米国特許第1,352,162号; 第1,868,921号; 第1,882,812号)。これらの特許は製品を「カーボンブラック」とみなしており、実

際の温度でアセチレンを分解することによって繊維質炭素を接触形成することについての広範囲の研究を行った。繊維の各々はその先端に触媒粒子を有していることが認められ、繊維の直径は触媒粒子の直径によって定められていた。繊維の直径および長さは夫々、0.01〜0.15μ間および0.5〜8.0μ間に変化していた。繊維は無秩序な巻き路をたどって生長して輪状、らせん状および他の形状を形成していた。生長速度は触媒の粒径とは逆に変化した。触媒粒子が炭素層で完全に覆われると、繊維は生長が止まった。また、ベーカーはエチレン、ベンゼン、1,3-ブタジエン、アレンおよびプロパンのような他の炭化水素ガスから炭素繊維を形成することについても研究した

(「カーボン」、13(III)巻、245〜246頁(1975年))。

米国特許第4,565,683号(D. J. C. イェートおよびR. T. ベーカー)は炭素繊維合成用の触媒としてのFeOを開示している。700℃におけるFeの蒸気処理により形成されるFeOは

700℃でアセチレンまたはエタンと反応する。

米国特許第3,816,609号はプロパンのような炭化水素原料ガスから炭化水素に富んだ流れを製造する方法を開示している。まず、第Ⅷ族非貴金属担持触媒を使用して炭化水素原料を繊維炭素に転化する。次いで、水蒸気を使用してこの炭素をガス化して炭化水素に富むガス流を生成する。

米国特許第4,435,376号および第4,518,575号は炭化水素およびリンで促進された(Ni-Ti)系触媒による繊維炭素の合成に向けられている。リンの添加により、「微繊維質炭素」が強化剤として良好な物質であるように、直径および長さが減少しかつ表面積が増大した繊維が得られることが示されている。

エネルギーレポート第DOE/MC/14400-1551号の定期特別欄は触媒として鉄を使用して炭素含有ガスを接触還元することによって繊維炭素を製造する方法を述べている。この方法の1つの好ましい実施例では、CO/水素ガス混合物から1~100気圧の圧力下、300~700

℃の温度で炭素を鉄系触媒に蒸着させる。生成した炭素は「鉄含有炭素」と呼ばれ、繊維質炭素の生長全体にわたって金属触媒粒子が小塊として密接して分散された繊維質微粒状物質であると述べられている。

コヤマおよびエンドウはベンゼンと水素とのガス状混合物を非常に細かいFe₂O₃粒子で被覆された反応管に通す約1000℃でグラファイト繊維を生長させる方法を開発した(日本経済誌、17巻(1981年12月))。これらの繊維は2段階工程で生長すると報告されている(J.クリスタルグロス、32巻、335~349頁(1976年))。この生長方法は非常に細い繊維の接触形成で始まり、次いでこれらの繊維は炭素の熱分解蒸着により太くなる。炭素繊維は代表的には直径が10ミクロンであり、長さが数cmである。昭和電工の特許はベンゼンおよび水素を含有するガス状混合物を、粒径0.03ミクロン未満のFe₂O₃粒子の存在下で炭化することにより(特開昭57-117622)、あるいはFe₂O₃粒子の懸濁液を使

用してこの懸濁液をベンゼンと水素との混合物の流れとともに1000℃で反応室へ噴入させて炭化することによって(特開昭58-1180615)炭素繊維を製造することを述べている。

ゼネラルモータ社のG. G. チベラトおよび共同研究者は炭化水素ガスとしてメタンまたは天然ガスを使用して約1000℃で炭素繊維を生長させる方法を開発した。浸炭されたステンレス鋼管から(米国特許第4,391,787号)、あるいは鋼管の内側を硝酸第二鉄水溶液で湿潤することによって(「カーボン」23巻、423~430頁(1985年))、あるいは管の内側に熱い酸化物質を生長させることによって(米国特許第4,497,788号)、触媒粒子が得られる。また、硝酸第二鉄溶液を蒸発させて鉄化合物を蒸着することによって前処理されたセラミック基質にグラファイト繊維を生長させる方法も開示されている(米国特許第4,565,684号)。2つの炭素生長段階のうちの第1段階では、5~15容量%のメタンと水素との混合物を600~1200℃(好ま

しくは、1000~1100℃)間まで加熱されたセラミック上に通す。この段階中、この炭素繊維の接触生長が起る。次いで、ガス中のメタン濃度を25容量%またはそれ以上まで上昇させることによって第2生長段階を開始する。その結果、繊維への炭素の熱分解蒸着により繊維が太くなり、直径が5~15ミクロンになり、長さが1~3cmになる。

1974年、ニシヤマおよびタマイ(「J. Catal.」33巻、98~107頁(1974年))は580~900℃の温度範囲でベンゼンを熱分解することによりNi/Cu合金板および合金粉末上に繊維質炭素を形成する方法を報告した。板および粉末の両方の場合、基質と同じ組成を有する多くの金属粒子が炭素に存在していた。板および粉末形態の両方における触媒については、純粋なNiの場合よりも40~80%のNiを含有する合金の場合の方が、蒸着速度が高かった。1976年の或る継続研究において、著者は或る条件下で繊維質炭素の形成速度に対するベンゼン

流に水素を添加する有利な効果について報告した
(「J. Catal.」, 45(1)巻, 1~5頁(1976年))。

1985年、ベルナルド等(「J. Catal.」96(2)巻, 517~534頁(1985年))はメタン-水蒸気混合物から500~900℃でシリカ担持Ni/Cu触媒に炭素を蒸着させる方法について研究した。Ni 5.0~10.0%の合金からの炭素蒸着物はそれほど密でないコアと先端の金属粒子とを有する繊維であった。

ニシヤマおよびタマイも、ベルナルドも500~700℃の温度範囲において炭化水素原料ガスとしてエタンまたはエチレンを使用する場合のCu/Ni触媒による繊維質炭素生長の驚くべき空隙充填能を発見しなかった。これらの研究者は本発明の方法を特徴づける主として二方向性の、時には、多方向性の生長方式を報告していない。(課題を解決するための手段)

本発明は今日の複合体技術の限界を克服する網状微小複合構造体を製造するための多様な方法で

ある。この方法はガス相前駆体から代表的には約1000℃未満の温度で炭素繊維を接触生長させることにある。例としては、ガス状炭化水素、例えば、エタンから700℃で細い繊維を接触生長させる方法である。本発明の特定の方法は炭素繊維の急速接触生長に関し、これらの炭素繊維は最終的には造形型内の有効空間を埋めるように膨張する。更に、この生長方法の性質上、繊維は然り合って独立形態として或る構造一体性を有する3次元の無秩序な組織(自己絡り網状体)を形成する。触媒粒子の適切な選択により、直径が0.01ミクロンほどの小さい繊維を生じることができる。

炭素網状体は、いくつかの表面処理技術、例えば、化学蒸着、電着、無電解付着のうちの1つまたはそれ以上のより更に変性して繊維質網状体の構造および特性を変えることができる。例としては、強度向上のために元の炭素繊維に熱分解グラファイトを化学蒸着し、次いでニッケルを電着してアルミニウムマトリックスに対する潤滑を促進する。

かくして、本発明は下記のように既存の複合体技術の限界を克服することが明らかである。これにより、最小の処理かつ薄い部分における等方強化により複合構造体を直接網状に製造することができる。

本発明の微小複合体の合成のための強化用要素は炭化水素ガスおよび金属合金触媒を使用して高温で接触的に生長された炭素繊維である。これらの炭素繊維は、直径が0.01ミクロンから約2ミクロンまでの範囲にあり、長さが数百ミクロンであり、約2%~約20%の範囲の容積密度で無秩序に然り合った網状体(第1図参照)として生成される。

炭素繊維は更に、主として二方向性(第2図参照)、時には、多方向性(第3図参照)の生長モードを示すことを特徴としている。かくして、単一の金属触媒粒子から1本以上の炭素繊維が生長する。更に、一般に、触媒の直径と炭素繊維の直径との間には、1対1の相応関係がある。

これらの繊維は化学蒸着法を使用して他の物質

で被覆することにより変性することができる。

本発明の強化網状微小複合体を第5図および第7図に概略的に示してある。本発明の方法の第1工程では、型の壁部に付着された金属合金触媒粒子を利用して、炭化水素原料の接触分解により繊維質炭素網状体を型内にその場で形成する。この播種(シード)型を炉に装入するか、あるいは所望の温度まで外部加熱し、炭化水素を型内に流す。型キャビティが所望の容積分率の繊維で満たされるまで、繊維質網状体を生長させる。型内の有効空間を一樣に埋める繊維の無秩序組織の自然傾向により、型の内面特徴の反復ならびに最終複合体における等方強化が確保される。次いで、例えば化学蒸着(CVD)により繊維を変性することができる。

この方法の第2工程では、マトリックス材料を液体として導入し、型内の繊維間のすべての有効空隙を埋め、それにより成形複合構造体を形成する。浸透物(マトリックス)はポリマー物質であるが、金属またはセラミック物質であることもて

きる。いずれの慣習的処理もなしに製造された成形複合体を型から取出し、型を再循環する。

約1ミクロンより可成り小さい触媒粒子を選択することによってこの方法により薄片複合体を合成することができる。繊維の直径と触媒粒子の寸法との間に1対1の相応関係があるので、明らかに薄片、例えば、厚さが1mm未満の薄片に、いずれの処理なしで超微細繊維の無秩序組織構造体を充填することができる。

接触生長した炭素繊維は、化学蒸着を使用して他の物質で被覆することによって変性することができる。CVD被覆は化学蒸着および浸透蒸着の熟練者には周知のように、適切な揮発性前駆体を適切な温度で型内の繊維質炭素網状体に通すことによって付着される。任意の所望の厚さのセラミック、金属または炭素の形状相似 (conform) 被覆 (蒸着物) を炭素繊維の網状体に付着させることができる。

繊維処理におけるかかる融通性は特定のかさ又は表面特性を持つ繊維をデザインする新しい可能

性を開発するので特に有利である。多くの金属マトリックス複合体系では、繊維の耐溶融物溶解性が必須要件である。例えば、インベストメント製造セラミックシール型を利用する単結晶複合体タービンブレードの製造では、少しのCVD被覆繊維のみ、例えば、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 HfO_2 被覆繊維が溶融物中溶解に耐える。他方、融点のもっと低い合金系では、最も魅力的な問題はマトリックスと繊維との間な良好な潤滑を達成して適切な溶融物浸透および複合体強化を確保することである。CVDにより炭素繊維をニッケル薄膜で被覆することは例えば、アルミニウム合金による良好な潤滑を確保する方法である。

化学蒸着の魅力的な面は元の繊維に人工のナノスケールの多層が意図的に構成されることである。スケールが十分に微細である場合、複合体繊維の特別な剛性を達成するために周知の超効率効果を利用することが可能であると思われる。多層構造体の層間の界面接合強度を調整するのは破断強じん性を向上させる他の方法である。

マトリックス物質 (浸透物) はポリマー、弾性体、金属、合金またはセラミックであってもよく、繊維網状体の浸透中、液体状態で使用される。また、モノマーを型内で重合させるようなその場方法によりポリマー浸透を達成することもできる。

いくつかの遷移金属、主としてCo、NiおよびFeが炭化水素ガスおよびCOを繊維質炭素に転化するように触媒として働くことは周知であるが、有効空隙を埋める傾向がある急速多量生長を生じる触媒は確認されなかった。或る合金系がこのような生長を生じるという本発明者による発見により、網状の等方強化微小複合体を合成することができる。

本発明者は2種類の金属合金系がこのような空隙充填生長を生じることを見出した。両種類は全組成にわたって一連の固溶体を形成する金属の組合せによって識別され、繊維質炭素の生長用の比較的良好な触媒であると知られた金属が組合せであり、その一方は触媒活性を何ら示さず、また一方は活性の乏しい触媒である。

第1の種類の好ましい合金系は第Ⅷ族金属の例であるNi/Cu系、すなわち、繊維質炭素形成用の触媒である知られているNiと、第ⅠB族金属、すなわち、繊維質炭素形成用の触媒でないCuとを主成分としている。NiおよびCuはそれらの全組成範囲にわたって一連の固溶体を形成する。本発明のための好ましい組成範囲はNi約2.0重量%からNi約9.0重量%であるが、Ni約4.0重量%からNi約8.0重量%までが最も好ましい。

エタンまたはエチレンから繊維質炭素を形成するための触媒としてNiを使用する場合、繊維は約1.0未満の縦横比 (アスペクト比) で比較的短くなる傾向があり、Ni触媒粒子は繊維の先端に存在する。このNiはおそらく炭化水素分子の更にの接近を制限する炭素層で被覆されることにより比較的すぐに不活性化される傾向がある。その結果、方法が比較的不十分になり、触媒1gあたりの炭素の収率が比較的少なくなり、繊維の相互生長が非常にわずかになる。意外にも、Cuを

このNiに添加した場合、合金触媒は一般に約200より大きい縦横比の非常に長い繊維を形成する。燃り合った網状体における任意の1本の特定繊維の端部を見つけ難いので、実際の縦横比ははっきりとはわからない。

更に、Ni/Cu合金から生長された繊維は繊維内の触媒粒子の位置によりNiから生長された繊維と区別される。触媒粒子は繊維の先端にあるのではなく、主として2つの繊維の中間に存在する。かくして、1つの触媒粒子が2つの炭素繊維を反対方向に生長させることがわかる。これらの2つの繊維は同時に生長するものと思われる。また、1つのNi/Cu粒子がすべて炭素繊維の生長に対して活性である立方体の六面を暗示する6本ほどの炭素繊維を生長させる場合も認められた。この異常な多方向生長はNi/Cu系から繊維質炭素が生長する著しく急速な空隙充填傾向に基因しているものと思われる。前述の研究者はNiへのCuの添加により繊維質炭素の生長に対するCuの活性を高めると報告したが、炭化水素ガスとし

てのエタン又はエチレンとともに使用した場合のこの触媒系の主として2方向性生長および空隙充填は認められなかった。前述の研究者は炭化水素ガスとしてベンゼンおよびメタンを使用した。

また、本発明者はNi/Au、Co/Au、Fe/Au、およびCo/Cuのような第Ⅷ-ⅠB族固溶体金属合金の他の組合せが純粋の第Ⅷ族金属以上に著しく高められた触媒活性を示すこと、およびこれらの合金系が主として2方向性炭素繊維生長を生じることを見出した。Ni/Cu系の場合と同様に、これらの合金は繊維質炭素の形成用の公知の触媒、すなわち、Ni、FeおよびCoと、非触媒、すなわちCuおよびAuとの組合せである。

第2種類の金属合金触媒の好ましい例はNi/Pd系である。NiおよびPdもそれらの全組成範囲にわたって一連の固溶体を形成する。Niが繊維炭素の生長用の比較的活性な触媒である一方、Pdは比較的不活性な触媒である。約50/50重量%のNi/Pdの合金をエタン又はエチレン

とともに使用する場合、ほとんど爆発的な種類の繊維質炭素の生長が達成される。上記の第Ⅷ-ⅠB族金属の組合せと同様、炭素の生長は数10分ではなく、数分のうちに非常に速い速度ですべての有効空隙を埋める傾向がある。また、炭素繊維は主として2方向性であることがわかり、すなわち、少なくとも2本の炭素繊維が1つの触媒粒子から生長する。この触媒系による非常に速い空隙充填生長のため、炭素の生長は代表的にはNi/Cu系による通常の5~約10容量%ではなく約2容量%の非常に低い容量密度のものとなる傾向がある。この種類の生長の他の新規な著しい特徴はスポンジゴムの1つを思い出させる或る程度の弾性を有する「スポンジ状」となる傾向があるという点である。このような繊維炭素の生長はこれまで報告されていない。この弾性特性の理由はわかっていない。

また、Niに対するPdの添加の意外の新たな発見された有利な性質が固溶体を形成する他の第Ⅷ族金属/Pdの組合せ、すなわち、Co/

Pdの場合に認められた。この場合も、合金系は第Ⅷ族の非貴金属よりも著しく高い炭素成長用の触媒活性を示し、炭素繊維は主として2方向性であり、炭素の生長は或る程度の弾性を有し、有効空隙を埋める傾向がある。

触媒の好ましい形態は細かい粉末であるが、圧延シートまたは薄膜のような塊状形態を用いてもよい。触媒粒子の大きさと炭素繊維の直径との間にはほぼ1対1の相応関係があると思われ、本発明のためには、一般に直径が約1ミクロン未満の炭素繊維が好ましい。驚くことに、例えば1ミクロンより著しく大きく最高40ミクロンまでの塊状材料または粉末を用いる場合、合金は繊維炭素生長工程中に崩壊して大きさが約0.01ミクロンから約2ミクロンまでの範囲の粒子が発生される。この有利な崩壊の原因となる工程は「金属ダスティング」として知られるものと同様であると思われる。

或る用途では、ほぼ単分散の炭素繊維、すなわち、実質的に同じ直径を有する繊維を製造するこ

とが好ましい。この場合、すべて実質的に同じ直径および炭素繊維の所望の直径に実質的に等しい大きさの合金触媒粒子で開始するのが明らかに有利である。このような合金粉末は金属からのエアゾール製造によるか、あるいは金属煙を発生させるほどの比較的高い圧力での加熱蒸発によるか、あるいは揮発性の有機金属前駆体の熱分解によって生じることができる。

また、望むなら、合金粒子を型内でその場で合成してもよい。Ni および Cu の塩、例えば、硝酸塩、塩化物等の水溶液を蒸発させた後、焼成して金属酸化物とし、次いでこれらの酸化物を水素中で加熱することによって金属合金に還元するような周知の手法を用いることもできる。金属塩の濃度は所望の合金組成が得られるように調整する。かくして、型の壁部を原料水溶液で濡らし、その場で金属合金粒子を形成することによってこれらの壁部を所望の金属合金触媒で播種（シード）することができる。用いることができる他の手法は例えば電気メッキまたは無電気メッキによって型

の壁部に成分金属の膜を付着させ、次いで付着膜を加熱して相互拡散により合金を形成する方法である。炭化水素を型に導入すると、繊維質炭素の生長工程中、膜が崩壊する。

金属触媒中の少量の不純物は有意な効果を有しているとは思われない。かくして、不純物としての Mn および Fe の各々が約 1 重量%未満の公称 Ni 70 重量%および Cu 30 重量%の組成物のモノネル (Monel) 粉末が公称上純粋な Ni/Cu 合金として有用であるとわかった。また、Mn および Fe が最小量の公称 Ni 55 重量%および Cu 45 重量%の Ni/Cu シートが繊維炭素の生長用の効果的な触媒であるとわかった。

1 g の Ni/Cu 合金触媒は触媒粒子が不活性になるまでに、少なくとも 100 g の繊維質炭素を発生させることができるとわかった。従って、型の実際の触媒装入量は所望の容量密度を達成するように調整するのがよい。金属合金粒子は、望むなら、少なくとも一部、酸で炭素繊維から抽出することができる。

熱分解だけで炭化水素ガスを炭素形態に転化することができる。この炭素は気相成核によって形成され、カーボンブラックの製造に実施される煤として一般に知られる微粒状形態、または炭化水素を一般に約 900 でより高い非常に高い温度で分解するときの薄層熱分解形態のいずれでもよい。後者は本質的に、化学蒸着として一般に知られる方法の例である。

繊維質炭素の接触生長は高温の金属触媒粒子と炭素含有ガスとの接触を必要とする。CO および種々の炭化水素ガスのような多くのガスが過去に使用されてきたが、本発明のための好ましいガスはエチレンおよびエタンである。煤すなわち熱分解炭素の形成は方法の全体効率を低下させ、そのうえ金属触媒粒子の触媒活性を阻害してしまうので、本発明の実施には回避される。

繊維質炭素の生長には、元素炭素への発熱分解反応を受ける炭素源ガスを必要とすることがベーカーによって提案された。かくして、CO、アセチレン、エチレンおよびブタジエンなどのガスは

容易に繊維質炭素を形成するが、メタンなどのガスはそうでない。メタンからの繊維質炭素の生長は炭素への接触転化前にさほど安定ではない分子へのメタンの熱転化を必要とするものと思われる。

本発明のためには、炭化水素ガスは、処理条件下で煤すなわち熱分解炭素をごくわずかしき形成しないように、すなわち、金属合金触媒の存在下で炭素のみに分解するように選択される。550 °C ~ 650 °C の温度範囲ではエチレンが好ましく、650 °C ~ 750 °C の温度範囲ではエタンが好ましい。しかしながら、すでに形成された炭素繊維を熱分解炭素層で被覆したい場合、温度を上昇させるか、あるいは他のさほど熱安定性でない炭化水素を使用すればよいことは明らかである。

本発明の好ましい炭化水素源ガスであるエタンおよびエチレンは容易に入手でき、比較的安価である。エタンは繊維質炭素の生長にはエチレンよりもいくらか高い温度を必要とする。その理由は金属合金触媒が繊維質炭素を形成する前にエタンが熱分解によりエチレンに転化される必要がある

ためと思われる。

ベンゼンは比較的高価であり、発癌性であり、またCOは非常に有毒である。メタンは本発明の合金触媒で起る任意の繊維質炭素生長には約900℃を上回る非常に高い反応温度を必要とすることがわかる。これらの条件下では、触媒粒子は炭素層で被覆してこれらの粒子を比較的すぐに不活性にする傾向がある熱分解炭素の付着が起る。

アセチレンは300℃ほどの低い温度でNi/Cu合金触媒により繊維質炭素を形成する。しかしながら、純粋なアセチレンは約450℃ほどの低い温度で熱分解により煤を容易に形成する傾向がある。

原料ガスの純度は不可欠の要因であるとは思われない。いわゆる「化学的に純粋な」品種、すなわち、ほぼ98%の純度のエタンおよびエチレンをそれ以上精製せずに首尾よく使用した。硫化水素などの或る不純物が合金触媒を毒するらしいが、これは現時点では知られていない。公称上純粋なエタンおよびエチレンが好ましいが、これら2種

のガスの混合物ならびに窒素またはアルゴンなどの不活性ガスとの混合物を用いてもよい。また、約10容量%から約90容量%までの範囲の水素の初期の添加はNi/Cu触媒が活性のままでいる時間を長くすることがわかった。水素が触媒粒子を比較的付着炭素膜のない状態に保つものと推測する。

好ましい条件下では、反応器に供給されたエチレン又はエタンの80モル%ほどが炭素繊維の形態の炭素に転化された。この分解の副生物をガスクロマトグラフィにより分析し、主として水素であり、いくらかメタンが含まれ、ならびにプロパンおよびブタンなどの簡単な飽和炭化水素分子が少量含有されているとわかった。

いずれの未反応原料ガスを部分的に再循環し、すなわち、純粋な原料ガスと混合して工程をさらに効率的にするのがよい。また、繊維生長中、望むなら、反応器からの流出ガス流を水素源として使用することもできる。

好ましい触媒系、すなわち、Ni/Cuまたは

Ni/Pdでの本発明の実施に利用できる温度範囲は約300℃～800℃であり、主として使用する炭化水素ガスにより定められる。低い方の温度では、炭素の生長速度は十分には速くなく、高い方の温度では、触媒粒子はこれらの不活性にする炭素被膜で覆われる傾向がある。

Ni/Cuおよびアセチレンの場合、300℃ほどの温度を使用するのがよいことが示された。エチレンの場合、温度は約500℃～650℃の範囲であるのがよい。エタンの場合、温度は約650℃～約800℃の範囲であるのがよい。後者の場合、エタンはこれを繊維質炭素に接触転化する前にエチレンに熱転化される必要があると思われる。かくして、エタンを必要温度まで予熱し、次いでより低い温度で触媒に接触させるのがよい。

本発明を等温態様でのみ実施したが、繊維質網状体が型にいくに速くかつ一様に充填するかを制御するために繊維を異なる温度で生長させることに利点がある。炭素繊維をグラファイト化するためには、2500℃以上の高温熱処理が意図され

る。化学蒸着により繊維を被覆するのに使用される温度は実施の際、当業界で周知のように前駆体および所望の蒸着速度に合うように選択される。

流量は炭素繊維の生長速度を最適にするように選択され、滞留時間すなわち接触時間によって良好に定められる。代表的な接触時間は20秒ほどであるが、もっと短かい並びにもっと長い接触時間を首尾よく使用した。使用する実際の流量は型(すなわち反応器)の容積および処理温度により決まり、所望の滞留時間を達成するように調整される。滞留時間が非常に短かいと、炭化水素ガスの使用が比較的不十分になる。

本発明を周囲大気圧でのみ実施したが、大気圧より低いおよび高い圧力で繊維質炭素を接触的に合成することができることはよく知られている。化学蒸着は一般に大気圧または大気圧以下の圧力で実施される。

本発明は複合構造体の合成に関するが、生長時の繊維網状体は化学蒸着表面変性および/または選択的酸化的利点があってもなくても、それ自身

実用性がある。炭素繊維または化学蒸着被覆炭素繊維を多孔性構造体および多孔性材料として、例えば、触媒支持体、濾過媒体および断熱材として用いることができる。

炭素繊維は導電性であるので、高い表面積のバッテリー電極として、あるいは導電膜にも実用性がある。

本発明で開示された触媒は或る炭化水素を炭素に転化するのに非常に効率的であり、主な副生物は水素ガスである。従って、この技術は、少なくとも炭素繊維の合成に実施する場合、炭化水素を燃料ならびに化学薬品として価値のある水素に転化する手段であると考えられることもできる。

実施例 1

一方がNi製、他方がNi/Cu合金製の2つの金属箔を長さ9.0cmの炉の中の直径2.5cmの石英反応器に装入し、200cc/分で流れているアルゴン下で700℃まで加熱した。合金の公称組成はNi約45重量%、Cu55重量%およびFeおよびMn1重量%未満であった。石英反応

器の出口の目視窓から繊維質炭素の生長を監視することができた。この温度で、エタンを100cc/分で流すことによってアルゴンを置換した。2時間後、エタンをアルゴンでバージし、反応器を冷却した。Ni箔はその上に繊維質炭素がほぼ2mmの厚さで黒く生長しており、試料の量の増大により幾何学的表面積あたり20mg/hrの生長速度が得られた。対照的に、Ni/Cu箔は厚さ13mmの緻密な炭素層を生長させ、この層は石英管の壁部まで延びていた。試料の量の増大により、幾何学的表面積あたりほぼ200mg/hrの生長速度が得られた。Ni/Cu箔は繊維質炭素の生長の中心に埋められ、機械的に変わっていない。第2図はNi/Cu箔から生長された2方向性炭素繊維を走査電子顕微鏡(SEM)写真で示している。この例は上記の純粋なNiを上回るNi/Cu合金の大きな触媒活性およびNi/Cu合金からの炭素繊維の空隙充填傾向を実証するものである。繊維中の触媒粒子をX線分析で調べ、CuおよびNiの両方を含有していることがわかった。

実施例 2

金属触媒を石英反応器に装入しない以外、実施例1をくり返した。2時間後、石英管を調べ、炭素付着物を含有していないことがわかった。これはこれらの条件下では、熱分解が起らず、繊維質炭素が接触生成物であることを示している。

実施例 3

石英反応器に1枚の高純度Cu箔を装入した以外、実施例1をくり返した。繊維質炭素の生長が起らず、Cu箔は重量を増さなかった。これはCuが繊維質炭素の生長用の触媒でないことを示している。

実施例 4

Ni箔およびNi/Cu箔に加えて、第3試料のNi/Cu粉末(セラック(Cerac):70/30重量%)も混入した以外、実施例1をくり返した。Ni/Cu粉末は繊維質炭素プラグを生長させ、このプラグは石英反応器の直径を満たし、長さが約1.5cmであった。初めの重量および最終的重量は、Ni:0.2349g→0.2357g;Ni/Cu

箔:0.3996g→1.0749g;Ni/Cu粉末:0.409g→6.8870gであった。

実施例 5

実施例7と同様に、市販のNi/Pd系溶融紡糸合金(アライドケミカル)を石英反応器中の600℃のエチレンにさらした。約2分の誘導期後、繊維質炭素の生長が開始し、ほぼ5分で石英反応器の全直径を満たした。ほぼ15分後、これ以上生長が起らないものと思われた。その結果得られた繊維生長物はNi/Cu粉末またはNi/Cu箔の場合の生長物ほどは緻密でないスポンジ状の品質を有していた。炭素繊維を走査電子顕微鏡(SEM)により調べた結果、単一触媒粒子からの生長物は実施例1の第2図と同様の主として2方向性であった。この生長物はX線分析の結果、PdおよびNiを含有していた。

実施例 6

市販の無電解Niを使用して直径13mmのCu管をNiで被覆し、これをきれいな石英反応器に装入した。アルゴン中10%のH₂を200cc/

分で1時間流した後、エタンを10.0cc/分で4時間流した以外、実施例1の条件をくり返した。実験の終了時、Cu管は繊維質炭素で完全に満たされた。炭素繊維中の触媒粒子のX線分析の結果、Cu、Niおよび少量のPを含有していた。このPは初め無電解Ni付着物中に存在することがわっている。この場合、1時間の初めの熱処理により、Ni/Cu触媒粒子を設けたCu管の内面にNi/Cu合金表面層を形成したと思われる。Pは接触法を妨げるとは思われない。また、この実施例はNi/Cu合金の場合に生長された繊維質炭素の空隙充填能を示すものである。(実施例3で示すように) Cuは触媒作用がないので、Cu管の外面には、炭素の生長は起らなかった。

実施例7

スパック付着により生じた厚さ0.3ミクロンのCuおよびNi膜を部分的に重ねることによって石英基質を被覆した。この被覆石英スライドを実施例1と同様に石英反応器に装入し、10% H₂/Ar混合物中で600℃まで加熱し、1時間600℃

実施例9

CuをスパックAg膜に代えた以外、実施例7をくり返した。Ag領域は光沢があるままであり、CuおよびAu同様、Agが炭素形成用の触媒作用がないことを示した。重なりNi/Ag領域はNi領域におけるより多くの炭素繊維が生長した領域であることを示した。この触媒はNi/Ag固溶体がNi/CuまたはNi/Auの固溶体よりも形成し難いが、Agもまた繊維質炭素生長に対するNiの触媒活性を高めるためである。

実施例10

Ni膜をPdに代え、Cu膜をAuに代えた以外、実施例7をくり返した。600℃でエチレンにさらした後、Pd領域はわずかな黒ずみを示し、Au領域は光沢のあるままであり、Pd/Au領域は厚さ0.7μmの繊維質炭素の生長を示した。この実験は固溶体を形成するPdに対するAuの添加により繊維質炭素の形成に対するPdの活性を大いに高めることを実証するものである。

実施例11

に保った。次いで、ガスをエチレンに10.0cc/分で仕込み、実験を1時間続けた。Cuで被覆されたスライド部分は炭素の生長がなく光沢があるままであり、Ni領域は厚さ1μm未満の炭素生長物が存在していて目に見えるほどに黒ずんでいたが、重なりNi/Cu領域は厚さほぼ8μmの炭素生長物を有していた。炭化水素ガスにさらす前に熱処理することにより、CuおよびNi膜を相互拡散させてNi/Cu合金を形成した。この実験は実施例1、2および3と同様、Cuが非触媒性であり、NiにCuを添加して合金形態とすることにより繊維質炭素形成に対するNiの活性を大いに高めることを実証するものである。

実施例8

Cu膜をスパックAu膜に代えた以外、実施例7をくり返した。結果は同様であり、Auが非触媒性であり、Ni/Au合金がNiだけよりも活性であることを示した。X線分析により、炭素繊維中の触媒粒子はNiおよびAuの両方を含有していた。

PdをCo膜に代えた以外、実施例10をくり返した。Co/Au領域はCo領域のほぼ2倍の厚さの繊維質炭素の生長を示し、Auもまた繊維質炭素形成に対するCoの触媒活性を高めることを示した。

実施例12

Cu膜をスパックPd膜に代えた以外、実施例7をくり返した。Ni領域は厚さ1μm未満の繊維質炭素を生長させ、Ni/Pd領域はいくつかの領域における厚さ1.0μmより厚い繊維質炭素の生長物を有していた。Pd領域はまだら状の炭素の生長のみを示した。これは合金が一方の金属単独よりも触媒的に活性であるような固溶体を形成する2種の第VIII族金属の例である。

実施例13

NiをCoに代えた以外、実施例12をくり返した。CoおよびPd領域は繊維質炭素の生長により部分的黒ずみを示し、Co/Pd領域は厚さほぼ1μmの生長を示した。これは一方の金属単独よりも活性である第VIII族金属-第VIII族金属の組合

その他の例である。

実施例 14

反応器に Ni/Cu 粉末を装入し、エタンモノタンに代えた以外、実施例 1 をくり返した。700℃で明らかな炭素生長が起らなかった。温度を50℃ずつ上昇し、ほぼ900℃の温度で繊維質炭素の生長が始まることが認められた。約10分後に生長が停止し、反応器の直径を満たさなかった。操作の終了時、石英反応器の壁部は黒色の炭素質付着物を示した。この実験は源ガスとしてのCH₄が熱分解炭素付着をも誘発する温度を必要とすることを実証するものである。この熱分解炭素は触媒粒子をすぐに毒し、炭素繊維の接触生長を妨げる。

実施例 15

実施例 1 と同様に Ni/Cu 粉末触媒により700℃でエタンから生長された繊維質炭素をヘキサメチルジシラザン (HMDS) の熱分解から得られた SiC_xN_y 化学蒸着 (CVD) 被膜で被覆することによって更に処理した。繊維質炭素の

例 15 をくり返した。この高温は高い蒸着速度を達成するために選んだ。30分の露出後、試料を冷却し、反応器から取出した。この場合、繊維質炭素生長物は走査電子顕微鏡で破損を調べた結果、セラミック状外観を有していた。第5図および第6図はこのような破損表面の顕微鏡写真を示している。0.2ミクロンの繊維質炭素は合致した SiC_xN_y 被膜から延びていることが見える。複合体生長物は十分に緻密ではないが、繊維質生長物のブリッジングがはっきり見えている。

実施例 18

実施例 1 と同様な Ni/Cu 箔実験からの繊維質炭素生長物を型プレスに装入し、低粘度エポキシ樹脂 (E. F. フラー社) で含浸した。型を圧力下で50℃まで加熱し、そして夜通し冷却した。その結果得られた繊維炭素強化エポキシ複合体を薄切りして走査顕微鏡で調べた。繊維質炭素生長物はエポキシ樹脂が完全かつ一様に浸透しているとわかった。

実施例 19

生長後、アルゴン液状 HMDS 溜めに吹込むことにより HMDS 蒸気で飽和されたアルゴンによりエタンを置換した。CVD 浸透を3時間行った。この HMDS 露出後に炭素繊維を走査電子顕微鏡及びX線により調べた結果、炭素繊維は合致 Si 含有層で被覆されていた。この実験は塊状複合体用の強化剤として使用することができる CVD 炭素繊維質炭素生長物のその場製造を説明するものである。

実施例 16

HMDS をテトラエトキシシランに代え、CVD 浸透中、温度を550℃に下げた以外、実施例 15 をくり返した。この前駆体は SiO₂ 被膜を付着させることが知られている。走査電子顕微鏡 (SEM) 検査の結果、炭素繊維生長は SiO₂ であると思われる Si 含有層で合致して被覆されていた。

実施例 17

温度を900℃まで上げた後、液状 HMDS を 1 ml/分の速度で反応器に注入した以外、実施

一端が2つの多孔性ガラスフリットで支持された直径1.25mmのグラファイトロッドよりなる第7図に概略的に示す型を、グラファイトロッドに粉末をふりかけることによって粉末 Ni/Cu 触媒で播種した。実施例 1 と同様に型を2.5cm 石英反応器に装入し、600℃まで加熱した後、100 cc/分の流量のエチレンに4時間さらした。その終了時、型を石英反応器から取出した。石英反応器の壁部、グラファイトロッドおよび多孔性石英ディスクにより制限された有効空間に繊維質炭素生長物が形成されていた。次いで、得られた管状繊維質炭素に実施例 18 と同様にエポキシ樹脂を浸透させて繊維質炭素強化エポキシ複合管を得た。

第1図は炭素繊維の無秩序に絡り合わせ網状体を示し、繊維中の明るい点が触媒粒子を表わしている顕微鏡写真；第2図は繊維中の触媒粒子をより詳細に示す顕微鏡写真（繊維の直径は明らかに触媒粒子の直径の関数であり、個々の触媒粒子から炭素繊維が2方向に生長しているのが見えてい

る) ; 第3図は1つの触媒粒子からの多方向生長の例を示す顕微鏡写真(多方向生長は触媒粒子A、B、C、Dからはっきり見えている) ; 第4図はセラミック材料で被覆された極細炭素網状体を示す顕微鏡写真 ; 第5図は同じ被覆網状体をもっと高い倍率で示す顕微鏡写真 ; 第6図は微小複合体を形成するための型の横断面図 ; 第7図は円筒形の中空網状微小複合体を形成するための反応器および型を示す横断面図である。

1……2.5mmの石英管、2……ガラスファイバ、3……1.25mmグラファイトロッド、4……石英管の壁部およびガラスファイバによって形成された型キャビティ。



FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3



FIG. 5



FIG. 4

図面の浄書(内容に変更なし)

分子前駆体からの成形成体の製造

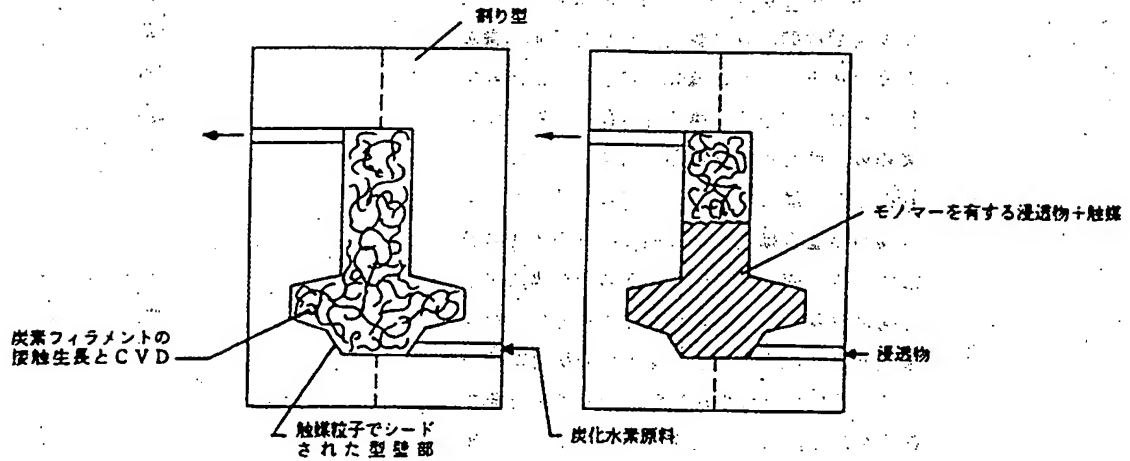


FIG. 6

図面の浄書(内容に変更なし)

手続補正書(方式)

3.6.13

平成 年 月 日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

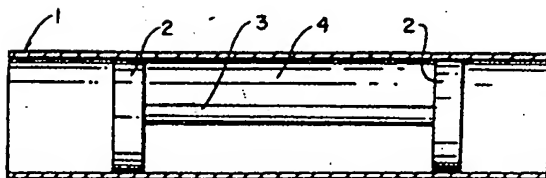


FIG. 7

1. 事件の表示 平成1年特許願第323648号

2. 発明の名称 等方強化網状微小複合体

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

名 称 エクソン リサーチ アンド
エンジニアリング コムパニー

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 3211-8741

氏 名 (5995) 井理士 中 村 松

5. 補正命令の日付 平成3年5月14日

6. 補正の対象 明細書の図面の簡単な説明の欄
明細書及び図面

7. 補正の内容



(1) 明細書第42頁15行～第43頁6行の“第1図は……高い倍率で示す顕微鏡写真”を次の通り訂正する。

「第1図は炭素繊維を無秩序に織り合わせた本発明の網状体の繊維の形状を示す顕微鏡写真である。図中、繊維中の明るい点が触媒粒子を表している；第2図は同じく網状体の繊維の形状を示す顕微鏡写真である。図中、繊維中の触媒粒子がより詳細に示されている（繊維の直径は明らかに触媒粒子の直径の関数であり、個々の触媒粒子から炭素繊維が2方向に生長しているのが見えている）；第3図は網状体の繊維の形状を示す顕微鏡写真である。図中、1つの触媒粒子からの多方向生長がわかる。（多方向生長は触媒粒子A、B、C、Dからはっきり見えている）；第4図はセラミック材料で被覆された繊維質炭素網状体のセラミック粒子の構造を示す顕微鏡写真；第5図は同じ被覆網状体のセラミック粒子の構造をもっと高い倍率で示す顕微鏡写真」

(2) 願書に最初に添付した明細書及び図面(第6図、第7図)の浄書(内容に変更なし)・別紙のとおり